

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-006086

(43)Date of publication of application : 10.01.1989

---

(51)Int.Cl. C09K 11/08

---

(21)Application number : 62-161314 (71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 30.06.1987 (72)Inventor : TERAJIMA KENJI

YAMAKAWA MASAHIKO

---

## (54) FLUORESCENT LAMP

### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a novel three-wavelength range luminescent fluorescent lamp with especially color drift suppressed to a minimum, by coating the glass bulb inner surface with a thin film made up of a mixture of each specific three kinds of fluophors including aluminate fluophor.

CONSTITUTION: The objective fluorescent lamp can be obtained by coating the glass bulb inner surface with a thin film made up of a mixture comprising (A) 0.1W35wt.% of (i) an Eu-activated aluminate fluophor of formula I (M is Zn, Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Rb, or Cs; a>0; b>0) and/or (ii) a Mn-activated aluminate fluophor of formula II, (B) 25W60wt.% of a fluophor of formula III (Re is Y, Gd or La; a'>0, b'>0, 0<a'+b'<1; x>0, y>0;  $2 \times 10^{-4} \leq Z \leq 6 \times 10^{-3}$ ) and (C) 20W70wt.% of an Eu-activated rare earth fluophor of formula IV (Re' is Y, La or Gd).

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)      ⑩ 特許出願公開  
 ⑪ 公開特許公報 (A)      昭64-6086

⑤Int.Cl.<sup>4</sup>  
 C 09 K 11/08

識別記号      庁内整理番号  
 J - 7215-4H

③公開 昭和64年(1989)1月10日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

④発明の名称 蛍光ランプ

②特 願 昭62-161314

②出 願 昭62(1987)6月30日

⑦発明者 寺島 賢二 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会社東芝堀川町工場内

⑦発明者 山川 昌彦 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会社東芝堀川町工場内

⑦出願人 株式会社東芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

⑦代理人 弁理士 井上 一男

明細書

1. 発明の名称

蛍光ランプ

2. 特許請求の範囲

一般式  $a(M, Eu)O \cdot bAl_2O_3$ , (但し M は Zn, Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Rb, Cs からなる群から選定する一種以上で、かつ  $a > 0, b > 0$ ) で表わされる 2 価の Eu 付活アルミニン酸塩第 1 蛍光体と、

一般式  $a(M, Eu, Mn)O \cdot bAl_2O_3$ , (但し M は Zn, Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Rb, Cs からなる群から選定する一種以上で、かつ  $a > 0, b > 0$ ) で表わされる 2 価の Eu ならびに Mn 付活アルミニン酸塩第 2 蛍光体の中から適用する一種以上の第 1 群蛍光体と、

一般式  $(Re_{1-a'-b'}Ta'b'Ce'b')_zO_xSiO_2 \cdot yP_2O_5 \cdot zB_2O_3$ , (但し Re は Y, Gd, 及び La からなる群から選定する 1 種以上であり、 $a' > 0, b' > 0, 0 < a' + b' < 1, x > 0, y > 0, 2 \times 10^{-4} \leq z \leq 6 \times 10^{-3}$ ) で表わされる第 2 群蛍光体と、

一般式  $(Re' \cdot Eu)_zO_x$ , (但し Re' は Y, La 及び Gd からなる群から選定する 1 種以上) で表わされる 3

価 Eu 付活希土類蛍光体からなる第 3 群蛍光体と、この三群蛍光体の均一の混合物中に前記第 1 群蛍光体は 0.1~35 重量 %, 前記第 2 群蛍光体は 25~60 重量 %, 前記第 3 群蛍光体は 20~70 重量 % 含有し、この蛍光体混合物で構成する薄膜をガラスバルブ内面に被覆することを特徴とする蛍光ランプ。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の目的〕

〔産業上の利用分野〕

本発明は三波長域発光蛍光ランプの改良に関するもの。

〔従来の技術〕

近年一般照明用蛍光ランプとして高演色性と高効率性を同時に満足する三波長域発光型蛍光ランプの普及には目覚ましいものがあり、この種の蛍光ランプには比較的狭帯域の発光スペクトル分布をもつ青色、赤色及び緑色発光蛍光体が使用されている。

この方式の蛍光ランプは従来の Ca-HfO<sub>2</sub> 蛍光体を使用したものと異なり、化学組成、比重ならび

## 特開昭64-6086(2)

に粒度更には発光色の異なる3種の蛍光体を使用するのが一般的である。

この3種の蛍光体の中で赤色発光蛍光体の種類はほぼ決まっており3価のEu付活希土類酸化物蛍光体が一般的で、又青色発光蛍光体には $3(\text{Sr}, \text{Ca}), (\text{PO}_4), (\text{SrCa})\text{Cl}_2$ の組成をもつこのCaの一部をEuで置換してActivatorとして機能させる種類と、2価のEu付活アルミニン酸塩蛍光体ならびに2価のEuとMn付活アルミニン酸塩蛍光体等が適用されている。

これに対して緑色蛍光体としては比較的多くの種類が使用されており一般式 $a(\text{Re}, \text{ Tb}, \text{Ce}), \text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{P}_2\text{O}_5 \cdot z\text{B}_2\text{O}_3$ で表わされるもののxならびにz=0も使用されている。

## (発明が解決しようとする問題点)

このような3種の蛍光体を用いるので蛍光体ランプ製造工程特に蛍光体スクリーン形成工程において、蛍光ランプ用バルブの位置により発光色度の差異が生ずるいわゆる色ずれ現象を起こす。

この現象は蛍光ランプの発光色度が、その外囲

器として機能するバルブに部分的な色ずれとして発生する場合もあり、その商品価値を著しく損う。

このように従来の三波長域発光型蛍光ランプにあっては発光色度の部分的な相違を改善することが望まれている。

本発明は上記欠点を除去する新規な蛍光ランプに関し、特に色ずれ現象を極力押えた蛍光ランプを提供することを目的とする。

## 〔発明の構成〕

## (問題点を解決するための手段)

この目的を達成するのに本発明では青色蛍光体として機能するアルミニン酸塩蛍光体からなる第1群蛍光体と、緑色蛍光体として機能する第2群蛍光体と、更に赤色蛍光体として機能する希土類酸化物蛍光体の第3群蛍光体からなる混合物を準備し、この混合物中における第1群蛍光体は0.1~35重量%、第2群蛍光体は25~60重量%、第3群蛍光体は20~70重量%の比率で蛍光ランプ外囲器を構成するバルブ内面に薄膜を形成する手法を採用

する。

## (作用)

このように本発明では三波長域発光形蛍光ランプに使用する蛍光体として、即ち第3群蛍光体には

## 一般式

$(\text{Re}_{1-a-b}, \text{Tb}_{a'} \text{Ce}_{b'})_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{P}_2\text{O}_5 \cdot z\text{B}_2\text{O}_3$ , (ただしReはY、La、及びGdからなる群から選定する一種以上であり、 $a' > 0, 0 < a' + b' < 1, x > 0, y > 0, 2 \times 10^{-4} \leq z \leq 6 \times 10^{-3}$ )で表わされしかも係数x及びzが整数である蛍光体を適用し、更に赤ならびに青色蛍光体としては従来から使用されている2価のEuやMnで付活したアルミニン酸塩蛍光体ならびに3価のEuで付活した希土類酸化物蛍光体を使用し、これらを前述の比率で均一に混合後蛍光ランプの外囲器として機能するバルブ内面に被覆する手法を採用した。

と言うのはこの3種類蛍光体を適用した結果、このバルブには部分的な発光色度の差異が発生しないとの知見を基に完成したものである。

この具体例を説明するに先立って前記バルブの場所について取決めをしておくと、直管40W用のバルブ即ちFL-40SS/37を使用し、その上部領域はこのランプのマーク側において管端から300mmの位置を示し、下部領域とは管端から300mmの位置であり中心領域はそれ以外の領域を意味する。

ところで蛍光ランプの発光色度測定に当たっては不必要な部分には黒色系の物質によって遮蔽し、前記混合比率で配合した蛍光体混合物を利用してバルブ内面を被覆測定によって第1表を得た。

## 特開昭64-6086(3)

第1表

蛍光体	粒度	発光色度	蛍光ランプの 発色位置
本発明の 実施例	3.5 μm	x = 0.345 y = 0.356	上部領域
	(Re, Tb, Ce) <sub>0.0</sub> · SiO <sub>2</sub> · yP <sub>2</sub> O <sub>5</sub> · zB <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (z=8×10 <sup>-3</sup> )	x = 0.343 y = 0.356	中心領域
	(Y, Eu) <sub>0.0</sub>	x = 0.339 y = 0.351	下部領域
	3.5 μm	x = 0.350 y = 0.352	上部領域
	(Re, Te, Ce) <sub>0.0</sub> · SiO <sub>2</sub> · yP <sub>2</sub> O <sub>5</sub> · zB <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (z=0)	x = 0.343 y = 0.356	中心領域
	(Y, Eu) <sub>0.0</sub>	x = 0.336 y = 0.348	下部領域
比較例			

この表から明らかなように、緑色蛍光体に前述の第2群蛍光体を適用すると蛍光ランプ用バルブの上部領域ならびに下部領域での色度差は極めて少ない事実が示されている。ここでzの範囲が $2 \times 10^{-4}$ 未満 $6 \times 10^{-3}$ を超える場合にはこの両領域の色度差が大きく、即ち従来例と全く同様な現象を示して効果が認められず、この事実から前記緑色蛍光体の有効性が明らかである。

一方、蛍光体混合物の配合比率についてであるが、この蛍光ランプの使用状態を考慮して必要な輝度を発揮するのに最適な3種類の蛍光体の配合比率は下記のようになる。

蛍光体 ケルヴィン	B	G	R
2000	0.3 (重量%)	34	65.7
5000	16	46	38
9000	30	42	28

この数値に比べて前記配合比率は多少大きめであるが、この発光色の調整には自由度があり

Black Bodyの偏差修正には緑色蛍光体が使用されるので配合比率を若干大きく変更し、更に他の蛍光体のそれもこれに伴って変えて前述の配合比率を決定した。

## (実施例)

(1) 可視青色部に発光スペクトルを持つ青色蛍光体として粒度3.5 μmの(Ba<sub>0.8</sub>, Eu<sub>0.1</sub>, Mg<sub>0.1</sub>)<sub>0.8</sub>Al<sub>0.2</sub>を14重量% (第1群蛍光体) を準備し、第2群蛍光体である緑色蛍光体として粒度4.0 μmの(La<sub>0.8</sub>, Tb<sub>0.1</sub>, Ce<sub>0.1</sub>)<sub>0.8</sub> 0.05 SiO<sub>2</sub> · 0.98 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · 8 × 10<sup>-3</sup> B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を45重量%、さらに第3群蛍光体には粒度4.5 μmの(Y<sub>0.8</sub>, Eu<sub>0.1</sub>, Ce<sub>0.1</sub>)<sub>0.8</sub>を41重量%を準備後均一に混合して混合物を用意し、一方ニトロセルロースを溶解した酢酸ブチル溶液100ccにこの混合物を添加して蛍光体懸濁液を調製してから常法によりバルブ内面に塗布する。それから37W直管蛍光ランプFL-40SS/37を常法により作製し、この蛍光ランプの上下領域と中心領域の発光色度を市販の測定装置により測定した。

この結果は後述の第2表に示すが、前述の各領

域については第1図により説明すると前長1200mmのガラスバルブ1の両端には端子を設置し、この一方に近接するバルブ外面にマークを通常の方法で形成し又バルブ内面には前述の蛍光体混合物を含有する懸濁液を塗布して蛍光体薄膜2を被覆する。

前記端子には公知のようにバルブ内に設置するフィラメント電極3を電気的に接続すると共に気密に形成するのも常法通りである。

ところで測定結果としては第2表に示すように各領域の発光色度は上x = 0.345, y = 0.356、中x = 0.343, y = 0.356、下x = 0.339, y = 0.351であった。ところが緑色蛍光体として比較例に示した粒度4.0 μm z = 0では上x = 0.350, y = 0.352、中x = 0.343, y = 0.356、下x = 0.336, y = 0.348を得た。この資料から明らかなように本発明に係る蛍光ランプは従来品より各領域での発光色度の差異が少なく、実用上の効果が大であり商品価値が著しく向上する。

この測定値に表示したx及びyは特定の波長下

## 特開昭64-6086(4)

での分光器による測定値を積分して得られる値である。

(2) 第1群蛍光体として粒度 $3.0\mu\text{m}$ の  
(Ba<sub>0.8</sub>Eu<sub>0.12</sub>Mg<sub>0.05</sub>Eu<sub>0.05</sub>)<sub>0.6</sub>A<sub>1.0</sub>を13重量%、

第2群蛍光体として粒度 $4.5\mu\text{m}$ の

(La<sub>0.8</sub>Tb<sub>0.12</sub>Ce<sub>0.05</sub>)<sub>0.5</sub>SiO<sub>4</sub>·1.05P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·2=108.0,

を50重量%、第3群蛍光体として粒度 $3.5\mu\text{m}$ の  
(Y<sub>0.8</sub>Eu<sub>0.12</sub>)<sub>0.5</sub>を37重量%を混合後、第1の実

施例と全く同様な方法で蛍光ランプを形成し前述のように各領域の発光色度を評価した。測定結果は第2表に明示したがここにも記録すると上x=0.340、y=0.353、中x=0.338、y=0.355、下x=0.334、y=0.355を本発明ランプを得たのに対しても比較品では上x=0.345、y=0.352、中x=0.338、y=0.352を本発明ランプを得たのに対しても比較品では上x=0.345、y=0.352、中x=0.338、y=0.355、下x=0.330、y=0.345となつた。

ここでも実施例1と同様に大幅に発光色度が改善されており、実用化への寄与は大きいと判断される。

(3) 第1群蛍光体として粒度 $4.0\mu\text{m}$ の

(Ba<sub>0.8</sub>Eu<sub>0.12</sub>Mg<sub>0.05</sub>Eu<sub>0.05</sub>)<sub>0.6</sub>A<sub>1.0</sub>を18重量%、第2群蛍光体として粒度 $7.0\mu\text{m}$ の(La<sub>0.8</sub>Tb<sub>0.12</sub>Ce<sub>0.05</sub>)<sub>0.5</sub>·0.001SiO<sub>4</sub>·0.998P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·6×108.0,を40重量%更に第3群蛍光体として粒度 $6.0\mu\text{m}$ の(Y<sub>0.8</sub>Eu<sub>0.12</sub>)<sub>0.5</sub>を42重量%とを混合して前述の方法で蛍光ランプを作製し、次に前記3領域の発光色度を同様な方法で評価して、第2表の結果を得た。

即ち本発明品にあっては上x=0.342、y=0.345、中x=0.338、y=0.344、下x=0.335、y=0.343に対して比較例では上x=0.348、y=0.344、中x=0.338、y=0.346、下x=0.330、y=0.337であり、実施例2、3と同様に発光色度の改善は極めて大きく、従って実用上の利益も多大なものがある。

-第2表- 蛍光ランプの発光色度

		蛍光体	粒度	発光色度	ランプの調色位置
	組成			x	y
1	実施例	a(N <sub>0.8</sub> Eu <sub>0.12</sub> Mg <sub>0.05</sub> Eu <sub>0.05</sub> ) <sub>0.6</sub> A <sub>1.0</sub> , yP <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·zB <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (z=2×10 <sup>-4</sup> )	3.0μm 4.5μm	x=0.340 x=0.338	y=0.353 y=0.355
	比較例	(y, Eu), 0, a(N <sub>0.8</sub> Eu <sub>0.12</sub> Mg <sub>0.05</sub> Eu <sub>0.05</sub> ) <sub>0.6</sub> A <sub>1.0</sub> , yP <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·zB <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (z=0)	3.5μm 4.5μm	x=0.334 x=0.345	y=0.350 y=0.352
2	実施例	a(N <sub>0.8</sub> Eu <sub>0.12</sub> Mg <sub>0.05</sub> Eu <sub>0.05</sub> ) <sub>0.6</sub> A <sub>1.0</sub> , yP <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·zB <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (z=6×10 <sup>-4</sup> )	3.0μm 3.5μm 4.0μm 7.0μm	x=0.338 x=0.340 x=0.342 x=0.345	y=0.355 y=0.353 y=0.342 y=0.345
	比較例	(y, Eu), 0, a(N <sub>0.8</sub> Eu <sub>0.12</sub> Mg <sub>0.05</sub> Eu <sub>0.05</sub> ) <sub>0.6</sub> A <sub>1.0</sub> , (y, Eu, Tb, Ce), 0, ·zSiO <sub>4</sub> , yP <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·zB <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (z=0)	6.0μm 4.0μm 7.0μm 6.0μm	x=0.335 x=0.348 x=0.338 x=0.330	y=0.343 y=0.344 y=0.346 y=0.337

		蛍光体	粒度	発光色度	ランプの調色位置
	組成			x	y
3	実施例	a(N <sub>0.8</sub> Eu <sub>0.12</sub> Mg <sub>0.05</sub> Eu <sub>0.05</sub> ) <sub>0.6</sub> A <sub>1.0</sub> , yP <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·zB <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (z=3×10 <sup>-4</sup> )	5.0μm 5.5μm	x=0.348 x=0.345	y=0.354 y=0.356
	比較例	(y, Eu), 0, (N <sub>0.8</sub> Eu <sub>0.12</sub> Mg <sub>0.05</sub> Eu <sub>0.05</sub> ) <sub>0.6</sub> A <sub>1.0</sub> , (y, Eu), 0, a(N <sub>0.8</sub> Eu <sub>0.12</sub> Mg <sub>0.05</sub> Eu <sub>0.05</sub> ) <sub>0.6</sub> A <sub>1.0</sub> , yP <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·zB <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (z=0)	6.5μm 5.0μm 5.5μm 6.5μm 3.0μm 4.0μm	x=0.341 x=0.353 x=0.345 x=0.337 x=0.353 x=0.349	y=0.353 y=0.352 y=0.356 y=0.347 y=0.362 y=0.363
4	実施例	(y, Eu, Tb, Ce), 0, ·zSiO <sub>4</sub> , yP <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·zB <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (z=4×10 <sup>-4</sup> )	5.5μm 3.0μm 4.0μm 5.5μm	x=0.346 x=0.359 x=0.349 x=0.350	y=0.358 y=0.357 y=0.363 y=0.350
	比較例	(y, Eu), 0, (N <sub>0.8</sub> Eu <sub>0.12</sub> Mg <sub>0.05</sub> Eu <sub>0.05</sub> ) <sub>0.6</sub> A <sub>1.0</sub> , (y, Eu), 0,			

## 特開昭64-6086(5)

## 〔発明の効果〕

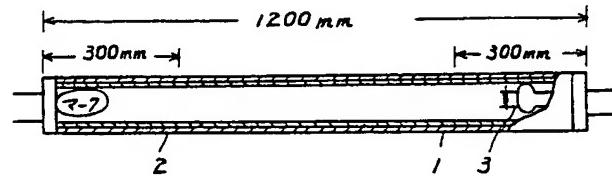
このように本発明に係る蛍光ランプは前記各領域での発光色度の差異が非常に小さいので、極めて優秀な三波長域発光蛍光ランプを実現可能になった。

尚この蛍光体の組合せとしては青緑色発光蛍光体あるいは深赤色発光蛍光体を適用しても、前記緑色発光蛍光体を使用する限り、その作用効果は全く変わらないことを付記する。

実施例では主として2000, 5000, 9000K(ケルビン)付近における蛍光ランプの前記各領域の発光色度の差異について述べたが、前記蛍光体の配合比率内であれば全く同じ作用効果が発揮されるることは論をまたない。

## 4. 図面の簡単な説明

図は本発明に係る蛍光ランプの概略を示す断面図である。



1: バルブ

2: 蛍光体薄膜

3: フィラメント電極

代理人 弁理士 井 上 一 男

Beschleid/Pro. Datum Date	Blatt Sheet Feuille	Communication/Minutes (ex) 1	Notification/Procès-verbal (Annexe) Anmelde-Nr.: Application No.: 04 002 915.9 Demande n°:
18.01.2005			

The examination is being carried out on the following application documents:

**Description, Pages**

1-15 as originally filed

**Claims, Numbers**

1-5 as originally filed

**Drawings, Sheets**

1/5-5/5 as originally filed

The following documents are referred to in this communication; the numbering will be adhered to in the rest of the procedure:

- D1: EP-A-0 418 902 (KASEI OPTONIX) 27 March 1991 (1991-03-27)
- D2: US-B-6 222 3121 (GHOSH SNEHASISH ET AL) 24 April 2001 (2001-04-24)
- D3: WO 02/11214 A (PATRA PATENT TREUHAND ; HUBER GUENTER (DE); JERMANN FRANK (DE); BOKOR) 7 February 2002 (2002-02-07)
- D4: JP 8 283712 A (KASEI OPTONIX CO LTD; MITSUBISHI CHEM CORP), 29 October 1996 (1996-10-29)
- D4a: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 02, 28 February 1997 (1997-02-28) & JP 8 283712 A (KASEI OPTONIX CO LTD; MITSUBISHI CHEM CORP), 29 October 1996 (1996-10-29)
- D5: JP 6 033052 A (TOSHIBA CORP; others: 01), 8 February 1994 (1994-02-08)
- D5a: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 0182, no. 51 (C-1199), 13 May 1994 (1994-05-13) -& JP 6 033052 A (TOSHIBA CORP; others: 01), 8 February 1994 (1994-02-08)
- D5b: DATABASE WPI Section Ch, Week 198907 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L03, AN 1989-050207 XP002282826 -& JP 01 006086 A (TOSHIBA KK) 10 January 1989 (1989-01-10)